

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247683

(P2001-247683A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 J 3/24	C E R C E Z	C 0 8 J 3/24	C E R Z 4 C 0 0 3 C E Z Z 4 C 0 8 0
A 6 1 F 13/53		A 6 1 L 9/01	K 4 F 0 7 0
A 6 1 L 15/60 9/01		C 0 8 K 5/00 C 0 8 L 101/12	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-393864(P2000-393864)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年12月25日 (2000. 12. 25)	(72) 発明者	原田 信幸 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平11-368893	(72) 発明者	阪本 繁 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内
(32) 優先日	平成11年12月27日 (1999. 12. 27)	(74) 代理人	100073461 弁理士 松本 武彦
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩基性吸水性樹脂の製法、吸水剤の製法、ならびにその使用

## (57) 【要約】

【課題】 加圧下の吸水倍率に優れた吸水剤の主成分となる塩基性吸水性樹脂を生産性よく製造する方法、吸水剤の製法、ならびにその使用を提供する。

【解決手段】 不定形状の塩基性吸水性樹脂の製法は、塩基性樹脂と架橋剤を反応させて塩基性吸水性樹脂を得る際に、架橋反応の進行と同時に反応物の細分化を行なう製法である。第1の吸水剤の製法は、上記方法で得られた塩基性吸水性樹脂に酸性吸水性樹脂を混合する方法である。第2の吸水剤の製法は、上記方法で架橋反応と細分化を行う際に、酸性吸水性樹脂を共存させることにより、塩基性吸水性樹脂と酸性吸水性樹脂との混合物を得る方法である。

品の構成要素としても使用することが可能である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記目的を達成できる新規な塩基性吸水性樹脂の製法、吸水剤の製法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、塩基性樹脂と架橋剤を反応させて塩基性吸水性樹脂を得る際に、架橋反応の進行と同時に反応物の細分化を行なうことを特徴とする不定形状の塩基性吸水性樹脂の製法である。本発明にかかる吸水剤の製法は、上記方法で得られた塩基性吸水性樹脂に酸性吸水性樹脂を混合する方法である。本発明にかかる別の吸水剤の製法は、上記方法で架橋反応と細分化を行う際に、酸性吸水性樹脂を共存させることにより、塩基性吸水性樹脂と酸性吸水性樹脂との混合物を得る方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明において、塩基性吸水性樹脂とは、純水中で塩基性を示し且つ純水を吸収し膨潤することのできる範囲まで架橋されている塩基性吸水性樹脂である。本発明において水中で塩基性を示す塩基性吸水性樹脂は、例えば純水中でのpHが8よりも大きい値を示し、且つ純水の吸収倍率が1g/g以上であることが好ましい。このような物性値を示す塩基性吸水性樹脂としては、例えば塩基性基を含み、その塩基性基の50%～100モル%が未中和（フリー）の塩基の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された塩基性樹脂を挙げることができる。より好ましくはその塩基性基の70～100モル%が未中和（フリー）の塩基の形で存在し、最も好ましくはその塩基性基の90～100モル%が未中和（フリー）の塩基の形で存在し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋された塩基性樹脂である。本発明でより好ましく使用される塩基性吸水性樹脂は、1～4級のアミノ基（アミン基）を含有し、そのアミノ基（アミン基）の50%～100モル%が未中和（フリー）の塩基の形で存在するアミノ基含有塩基性樹脂を、水不溶性且つ水膨潤性となるまで架橋剤によりゆるく架橋した塩基性吸水性樹脂を例示できる。

【0009】本発明において使用される塩基性樹脂としては、実質的に架橋前の状態では水溶性あるいは水分散性の、架橋されていない親水性の塩基性樹脂を例示することができる。このようなものとしては、例えば、直鎖状ポリアルキレンアミン、分岐状ポリアルキレンアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリN-ビニルイミダゾール、ポリビニルピリジン、ポリビニルピリジンアミンオキシド、ポリジアリルアミン、ポリアミドポリアミン、ポリジメチルアミノアルキルアクリレート、ポリジメチルアミノアルキルメタクリレート、ポリジメチルアミノアルキルアクリルアミド、ポリジメチルアミノアルキルメタクリルアミド、ポリアミジン、ポリ

ビニルグアニジン、ポリジアリルアミン、ポリアクリル酸ヒドラジン、アスパラギン酸-ヘキサメチレンジアミン重縮合物；ポリリシンのような塩基性ポリアミノ酸；キトサンなどの天然物由来の塩基性樹脂；およびこれらの重合体の共重合体などを挙げることができる。これらは架橋により塩基性吸水性樹脂に転換し得ることが必須である。好ましくは、塩基性樹脂がアミノ基含有塩基性樹脂であり、より好ましくは該塩基性樹脂が、その塩基性基の90～100モル%が未中和（フリー）の塩基の形で存在する、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリジアリルアミン、ポリジアリルジメチルアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、最も好ましくはポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミンより選ばれる少なくとも1種である。また本発明において、架橋前の塩基性樹脂の平均分子量は約1,000～10,000,000の範囲であることが好ましい。

【0010】本発明では、塩基性吸水性樹脂は、対応する塩基性樹脂をその官能基（例えばアミノ基（アミン基））と反応し共有結合を形成し得る基を2個以上有する架橋剤で架橋し、該樹脂中に架橋構造を導入することで得ることができる。架橋剤としては、その官能基がアミノ基（アミン基）である場合には例えば、エポキシ基、アルデヒド基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸無水物基、酸ハライド基、エステル結合部分、活性二重結合などを1分子あたり2個以上有する、従来一般に用いられている化合物を使用できる。このような架橋剤としては、例えば、ビスエポキシ化合物；エピクロロヒドリン、ジブロムエチレンなどのジハロゲン化物；ホルマリン、グリオキザールのようなジアルデヒド化合物；（ポリ）エチレングリコール類のジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコール類のジグリシジルエーテル、ネオペンチルアルコールなどのジアルコールのジグリシジルエーテル類、グリセロールのポリグリシジルエーテル類；メチルアクリレート、エチルアクリレートなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル類；メチレンビスアクリルアミドなどのジ- $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物； $\alpha$ 、 $\omega$ -アルキレンジイソシアネート類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋剤の種類および量は、得られる塩基性吸水性樹脂の吸水倍率、強度などを考慮しつつ選択されるが、塩基性樹脂がアミノ基含有塩基性樹脂である場合には、高分子のアミンユニットに対し0.001～20モル%の範囲が好ましい。架橋剤量が0.001モル%よりも少ない場合には得られる塩基性吸水性樹脂の吸水倍率が低くまた強度が不十分となり、20モル%を超える場合には吸水倍率が大きく低下することがある。

【0011】本発明の塩基性吸水性樹脂の製法は、塩基性樹脂と架橋剤にせん断力を加え、架橋反応の進行と同

体の少なくとも 80 重量%以上の粒子が粒径 10~100  $\mu\text{m}$  の範囲であり、水可溶性成分量は 10 重量%未満、吸水倍率は 1~100 g/g の範囲である。このような物性を有する本発明の塩基性吸水性樹脂は、更に酸性吸水性樹脂と混合されることで、加圧下の吸水倍率に優れた本発明の吸水剤とすることができる。特に、酸性吸水性樹脂と混合され吸水剤として使用されるには、塩基性吸水性樹脂の平均粒子サイズが 100~850  $\mu\text{m}$  (好ましくは 200~300  $\mu\text{m}$ ) であり、可溶性成分量は 5 重量%未満、吸水倍率が 5~20 g/g の範囲に

【0016】本発明において、酸性吸水性樹脂とは、純水中で酸性を示し且つ純水を吸収し膨潤することのできる範囲まで架橋されている酸性吸水性樹脂である。本発明において水中で酸性を示す酸性吸水性樹脂は、例えば純水中での pH が 6 よりも小さい値を示し、且つ純水の吸水倍率が 1 g/g 以上であることが好ましい (さらに好ましくは、純水の吸水倍率が 10 g/g 以上)。このような物性値を示す酸性吸水性樹脂としては、例えば酸性基を含み、その酸性基の 50%~100 モル%が未中和 (フリー) の酸の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された酸性樹脂を挙げることができる。より好ましくはその酸性基の 70~100 モル%が未中和 (フリー) の酸の形で存在し、最も好ましくはその酸性基の 90~100 モル%が未中和 (フリー) の酸の形で存在し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋された酸性樹脂である。本発明でより好ましく使用される酸性吸水性樹脂は、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基およびリン酸基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の酸基を含有する酸性吸水性樹脂を挙げることができる。本発明において、酸性吸水性樹脂は例えば、イ) 酸基を含有する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に重合する方法、ロ) 酸基を含有する重合性単量体を重合して得られた酸基含有重合体に後架橋処理を施す方法などの従来公知の方法により得ることができる。また本発明で用いることのできる酸性吸水性樹脂はポリアスパラギン酸架橋体、ポリグルタミン酸架橋体のような架橋ポリペプチドやカルボキシメチルセルロース架橋体のような天然物由来の酸性吸水性樹脂であってもよい。

【0017】酸基含有重合体の後架橋処理は、例えば、I) 加熱処理により架橋構造を導入する方法、II) 電子線、ガンマ線などの放射線照射により架橋構造を導入する方法、III) ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン、エチレンカーボネートなどの酸基含有重合体の官能基と反応し得る官能基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物により重合体に架橋構造を導入する方法などにより達成することができる。

【0018】本発明においてより好適に採用される酸性吸水性樹脂の製法は、その重合度および架橋度のコントロールの容易さから、イ) の酸基を含有する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に重合する方法である。

【0019】本発明で好適に使用できる酸基を含有する重合性単量体としては例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸、それらの無水物などのカルボン酸基を含有する重合性単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基を含有する重合性単量体；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタアクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビニルリン酸などのリン酸基を含有する重合性単量体等を挙げることができる。

【0020】これらのうちで好ましいものはカルボン酸基またはスルホン酸基を含有する重合性単量体であり、特に好ましいものはカルボン酸基を含有する重合性単量体であり、最も好ましくはアクリル酸である。これらの酸基を含有する単量体は単独で使用してもよく、また 2 種以上を併用してもよい。

【0021】本発明において、前記酸基を含有する単量体と共に必要により他の重合性単量体を使用することができる。このようなものとしては例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸(アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸など)のアルキルまたはアルキレンオキシドエステル類；スチレンなどの芳香族ビニル炭化水素；エチレン、プロピレン、ブテンなどの脂肪族ビニル炭化水素；アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；アクリルアミド、メタアクリルアミドなどの不飽和アミド類などが挙げられる。

【0022】本発明において好適に使用できる酸基を含有する単量体と共重合できる共重合性架橋剤としては、少なくとも 2 個の重合性二重結合を有する化合物(1)および少なくとも 1 個の重合性二重結合を有しかつ単量体と反応性の官能基を少なくとも 1 個有する化合物(2)が挙げられる。

【0023】化合物(1)の具体例としては以下のものが挙げられる。例えば、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ

と同時に細分化を行ない得られる塩基性吸水性樹脂と、酸性吸水性樹脂とを混合する方法である。この製法の具体例としては、たとえば、以下の(a)および(b)の方法を挙げることができる。

(a) 塩基性樹脂と架橋剤を架橋反応の進行と同時に反応物の細分化を行ない得られる塩基性吸水性樹脂と、酸性吸水性樹脂とを予め別々に用意した後、両者を混合する。

(b) 塩基性樹脂と架橋剤との架橋反応の進行と同時に反応物の細分化を行う際に、酸性吸水性樹脂を共存させることにより、塩基性樹脂の架橋反応の進行と同時に細分化および酸性吸水性樹脂との混合を行う。上記方法

(a)において、塩基性吸水性樹脂と酸性吸水性樹脂との混合比率はその使用目的や被吸収液の種類によっても異なるが、重量比(固形分として)で95:5~5:95の範囲が好ましく、より好ましくは90:10~10:90の範囲である。また塩基性吸水性樹脂と酸性吸水性樹脂との混合は、両者が混合できるのであればその混合機は特に限定されないが、そのような混合装置としては、例えば、円筒型回転混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュウ型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、回転式混合機、せん断型混合機、タービュライザー、万能混合機、ナウター型混合機、流動層式混合機等の従来から知られている混合機を例示できる。また混合前に塩基性吸水性樹脂と酸性吸水性樹脂はそれぞれの粒子が表面架橋処理を施されたものであっても良い。上記方法(b)において、塩基性樹脂と架橋剤としては、前述で説明した塩基性樹脂と架橋剤が使用されるが、塩基性樹脂は、好ましくはその塩基性基の50%~100モル%が未中和(フリー)の塩基の形で存在し、より好ましくはその塩基性基の70~100モル%が未中和(フリー)の塩基の形で存在し、最も好ましくはその塩基性基の90~100モル%が未中和(フリー)の塩基の形で存在する。また、使用される塩基性樹脂の濃度は、好ましくは50重量%以上であり、さらに好ましくは80重量%以上であり、最も好ましくは98重量%以上である。上記方法(b)で使用する架橋剤の量は、塩基性樹脂がアミノ基含有塩基性樹脂である場合には、高分子のアミンユニットに対し0.001~20モル%の範囲が好ましい。また、塩基性樹脂と酸性吸水性樹脂との混合比率は、重量比(固形分として)で90:10~10:90の範囲が好ましく、より好ましくは80:20~20:80の範囲、最も好ましくは70:30~30:70の範囲である。上記方法(b)で使用する酸性吸水性樹脂の含水率は、20重量%未満が好ましい。塩基性樹脂と架橋剤と酸性吸水性樹脂の混合は、三者が混合できるのであればその混合機は特に限定されないが、そのような混合装置としては、例えば、KRCニーダー、タービュライザー、バ

ドルドライヤー、押し出し機、スクリュウ型混合機、2軸押し出し機、コンティニアスニーダーなどを例示できる。また、架橋反応の際の温度・反応時間は、通常は、室温~150℃の温度で数秒~数時間の範囲である。好ましくは50℃~120℃の温度下で数秒~1時間の範囲であり、特に操作を連続的に行なう場合には、容器内での滞留時間内に架橋反応を終えることが好ましく、容器をコンパクトにするためには反応を50℃~120℃の温度下で数秒~50分の範囲で終えるような条件を選択することが好ましい。また、反応は減圧下、常圧下、加圧下のいずれの状態で行なっても良い。上記方法

(b)は、方法(a)と比較して、塩基性樹脂と架橋剤の架橋反応で得られる塩基性吸水性樹脂を単離しないので、吸水剤をワンステップでより生産性良く製造できる。このようにして本発明の製法で得られた吸水剤は、必要により乾燥され、粉碎されて所望の粒度の吸水剤とすることができる。乾燥する場合の乾燥温度は例えば50~200℃の範囲であり、場合によっては窒素等の不活性ガス雰囲気下で乾燥してもよい。乾燥機としては、例えば、熱風乾燥機、回転式乾燥機、バドルドライヤー、円盤型乾燥機、ベルト式乾燥機、Jナウター型乾燥機、高周波乾燥機、減圧乾燥機、凍結乾燥機、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動層式乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機等が挙げられる。また、粉碎方法についても特に限定はなく、ハンマー式粉碎機、衝撃式粉碎機、ロール式粉碎機、ジェット気流式粉碎機など通常の装置が使用できる。本発明の製法で得られた吸水剤の加圧下の吸水倍率(測定開始から1時間後)は、好ましくは20g/g以上、さらに好ましくは30g/g以上、最も好ましくは35g/g以上である。また、吸水剤の加圧下の吸水倍率(測定開始から4時間後)は、好ましくは25g/g以上、さらに好ましくは35g/g以上、最も好ましくは40g/g以上である。本発明の製法で得られた吸水剤の平均粒子サイズは好ましくは10~1000μm、さらに好ましくは、100~850μm、最も好ましくは、200~600μmである。また、本発明では、さらに消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、有機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性繊維、フィラー、疎水性繊維、肥料等を混練時に添加し、これにより、本発明の製法で得られた吸水剤に種々の機能を付与させることもできる。本発明の製法で得られた吸水剤は、各種の吸収性物品、特に、薄型化の進む紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の吸収体に特に好適に用いることができ、長時間使用した場合であっても漏れを著しく低減でき、表面をサラサラの乾いた状態に保つことができる吸収性物品を提供できる。

【0033】本発明の製法で得られた吸水剤は、塩水をすばやく吸収できるので、各種の吸収性物品：紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の吸水剤、ワイパーの

もとめた。

【0042】(d) 酸性吸水性樹脂の含水率

酸性吸水性樹脂の初期の重量(Wg)を予め測定しておき、180℃の熱風乾燥機中で3時間乾燥後の重量(Wh)を測定する。WgよりWhを差し引いた値をWgで除した値を百分率で表わして、酸性吸水性樹脂の含水率(%)とした。

【0043】(参考例1) アクリル酸1008、8部、共重合性架橋剤としてN、N'-メチレンビスアクリルアミド8.63部、および純水3960.9部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を20℃の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の10重量%水溶液30.5部、過酸化水素の10重量%水溶液10.8部とL-アスコルビン酸の1重量%水溶液25.2部をそれぞれ添加したところ5分後に重合が開始し、30分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ミートチョッパーを通過せしめ細分化された含水ゲル状架橋重合体を得た。このものを130℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥した。乾燥物をロールグラニューレーター(日本グラニューレーター株式会社製)で粉砕し、粉砕物を目開き850μmの金網を通過せしめ、通過物を分取して、酸性吸水性樹脂(1)を得た。なお、この得られた酸性吸水性樹脂(1)の含水率は6%であり、純水に対する吸水倍率は14g/gであった。

【0044】(参考例2) アクリル酸800部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の50重量%水溶液1150部、架橋剤としてのN、N'-メチレンビスアクリルアミド5.35部、および純水2930部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を20℃の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の10重量%水溶液30.3部、過酸化水素の3重量%水溶液33.3部とL-アスコルビン酸の0.5重量%水溶液50部をそれぞれ添加したところ1分後に重合が開始し、17分後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した30分後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ミートチョッパーを通過せしめ細分化された含水ゲル状架橋重合体を得た。このものを60℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥した後、更に60℃の減圧乾燥機にて3時間乾燥せしめた。乾燥物をロールグラニューレーター(日本グラニューレーター株式会社製)で粉砕し、粉砕物を目開き850μmの金網を通過せしめ、通過物を分取して、酸性吸水性樹脂(2)を得た。なお、この得られた酸性吸水性樹脂(2)の含水率は15%であった。

【0045】(実施例1) 72.7g/分の供給速度で供給される濃度100%のポリエチレンイミン(商品名:エボミンSP-200、株式会社日本触媒製)に対し、架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX-810、ナガセ化成工業株式会社製、固形分100%)を7.3g/分の供給速度で供給することにより混合物を連続的に得た。同時に該混合物を回転数53rpmで駆動する2軸の回転軸を有する、内容量1.2リットルでジャケット付きのKRCニーダー(株式会社栗本鐵工所社製)に連続的に投入し、該KRCニーダー内を連続的に通過させ、せん断力により架橋反応と同時に細分化を行い、本発明の塩基性吸水性樹脂(1)を連続的に得た。この時ジャケット内を通す水の温度は80℃であった。得られた本発明の塩基性吸水性樹脂(1)の可溶性成分量は3.4%で、吸水倍率は6.5g/gで、粒子サイズ10~1000μmの粒子は98重量%で、平均粒子サイズは270μmであった。本発明の塩基性吸水性樹脂(1)中の10~1000μmの粒子は1000~850μmの粒子を6%、850μm~500μmの粒子を14%、500μm~300μmの粒子を22%、300μm~150μmの粒子を43%、150μm~10μmの粒子を15%含んでいた。

【0046】(実施例2) 内容量10リットルでシグマ型攪拌羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋をつけた反応容器中に、30%のポリエチレンイミン(商品名:エボミンP-1000、株式会社日本触媒製)5000gを投入し、回転数40rpmで攪拌しながら、N、N'-メチレンビスアクリルアミドの9.4%水溶液1597g(温度80℃)を加え、せん断力下に架橋反応と同時に細分化を行った。この時ジャケット温度は60℃であった。ニーダー中での反応開始から3分後に細分化されたゲルをニーダーから排出し、次いでドームグラン(不二パウダル株式会社製)を通過せしめ、本発明の塩基性吸水性樹脂(2)を得た。得られた本発明の塩基性吸水性樹脂(2)の可溶性成分量は3.1%で、吸水倍率は9.5g/g、乾燥後の粒子サイズ10~1000μmの粒子は98重量%で、平均粒子サイズは210μmであった。また、乾燥後の塩基性吸水性樹脂(2)中の10~1000μmの粒子は、850μm~500μmの粒子を7%、500μm~300μmの粒子を22%、300μm~150μmの粒子を43%、150μm~10μmの粒子を28%含んでいた。

【0047】(実施例3) 実施例2のジャケット温度を25℃とし、ニーダー内での反応時間を10分間とする以外は実施例2と同様にして、本発明の塩基性吸水性樹脂(3)を得た。得られた本発明の塩基性吸水性樹脂(3)の可溶性成分量は3.4%で、吸水倍率は9.7g/g、乾燥後の粒子サイズ10~1000μmの粒子

橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名：デナコールEX-810、ナガセ化成工業株式会社製、固形分100%）を7.3g/分の供給速度で供給することにより混合物を連続的に得た。同時に該混合物を回転数53rpmで駆動する2軸の回転軸を有する、内容量1.2リットルでジャケット付きのKRCニーダー（株式会社栗本鐵工所社製）に連続的に投入し、該KRCニーダー内を連続的に通過させ、せん断力により架橋反応と同時に細分化を行い、本発明の塩基性吸水性樹脂（9）を連続的に得た。この時ジャケット内を通す水の温度は80℃であった。得られた本発明の塩基性吸水性樹脂（9）の可溶性成分量は3.5%で、吸水倍率は5.2g/gで、粒子サイズ10~1000μmの粒子は98重量%で、平均粒子サイズは275μmであった。本発明の塩基性吸水性樹脂（9）中の10~1000μmの粒子は1000~850μmの粒子を3%、850μm~500μmの粒子を16%、500μm~300μmの粒子を25%、300μm~150μmの粒子を38%、150μm~10μmの粒子を18%含んでいた。

【0054】（実施例10）実施例1において、架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテルの代わりに、アクリル酸メチル（和光純薬工業株式会社製）を3.7g/分で供給した以外は実施例1と同様にして、本発明の塩基性吸水性樹脂（10）を得た。本発明の塩基性吸水性樹脂（10）の可溶性成分量は2.7%で、吸水倍率は2.4g/gで、粒子サイズ10~1000μmの粒子は99重量%で、平均粒子サイズは265μmであった。本発明の塩基性吸水性樹脂（10）中の10~1000μmの粒子は、1000~850μmの粒子を1%、850μm~500μmの粒子を17%、500μm~300μmの粒子を27%、300μm~150μmの粒子を28%、150~10μmの粒子を27%含んでいた。

【0055】（実施例11）実施例10においてアクリル酸メチルの代わりに、アクリル酸エチル（和光純薬工業株式会社製）を3.7g/分で供給した以外は実施例10と同様にして、本発明の塩基性吸水性樹脂（11）を得た。本発明の塩基性吸水性樹脂（11）の可溶性成分量は3.5%で、吸水倍率は3.4g/gで、粒子サイズ10~1000μmの粒子は96重量%で、平均粒子サイズは305μmであった。本発明の塩基性吸水性樹脂（11）中の10~1000μmの粒子は、1000~850μmの粒子を3%、850μm~500μmの粒子を20%、500μm~300μmの粒子を29%、300μm~150μmの粒子を33%、150~10μmの粒子を15%含んでいた。

【0056】（実施例12）実施例1において得られた、塩基性吸水性樹脂（1）40部と参考例1で得られた酸性吸水性樹脂（1）60部とシリカ微粒子（商品

名：レオロシールQS-20、株式会社トクヤマ製）

0.3部をドライブレンドし、本発明の吸水剤（1）を得た。吸水剤（1）は加圧下の吸水倍率が、測定開始から1時間後は36.7g/gで、4時間後は42.5g/gであった。

【0057】（実施例13）実施例2において得られた、塩基性吸水性樹脂（2）100部と参考例1で得られた酸性吸水性樹脂（1）37.5部をニーダー中で攪拌下に混合し、両者の混合物を得た。混合物を80℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥し、更に乾燥物100部にシリカ微粒子（商品名：レオロシールQS-20、株式会社トクヤマ製）0.3部を混合した後、堅型粉碎機（オリエント社製、VM27-S）で粉碎した。粉碎物を目開き850μmの金網を通過せしめ、通過物を分取して本発明の吸水剤（2）を得た。吸水剤（2）は加圧下の吸水倍率が、測定開始から1時間後は37.9g/gで、4時間後は43.9g/gであった。

【0058】（実施例14）実施例2において得られた、塩基性吸水性樹脂（2）100部と参考例2で得られた酸性吸水性樹脂（2）58.3部をニーダー中で攪拌下に混合し、両者の混合物を得た。混合物を80℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥し、更に乾燥物100部にシリカ微粒子（商品名：レオロシールQS-20、株式会社トクヤマ製）0.3部を混合した後、堅型粉碎機（オリエント社製、VM27-S）で粉碎した。粉碎物を目開き850μmの金網を通過物せしめ、通過物を分取して本発明の吸水剤（3）を得た。吸水剤（3）は加圧下の吸水倍率が、測定開始から1時間後は39.0g/gで、4時間後は40.5g/gであった。

【0059】（実施例15）実施例13において、堅型粉碎機で粉碎前に混合していたシリカ微粒子を、80℃の熱風乾燥前に混合物に添加した以外は実施例13と同様にして、本発明の吸水剤（4）を得た。吸水剤（4）は加圧下の吸水倍率が、測定開始から1時間後は35.8g/gで、4時間後は42.7g/gであった。

【0060】（実施例16）実施例13において、塩基性吸水性樹脂（2）と参考例1で得られた酸性吸水性樹脂（1）の混合をニーダーの代わりに、タービュライザー（ホソカワミクロン株式会社製）を用いた以外は実施例13と同様にして、本発明の吸水剤（5）を得た。吸水剤（5）は加圧下の吸水倍率が、測定開始から1時間後は37.6g/gで、4時間後は43.7g/gであった。

【0061】（実施例17）実施例3において得られた塩基性吸水性樹脂（3）を用いて、実施例13と同様にして、酸性吸水性樹脂（1）と混合後、乾燥、粉碎、分取を行い本発明の吸水剤（6）を得た。吸水剤（6）は加圧下の吸水倍率が、測定開始から1時間後は36.3g/gで、4時間後は42.6g/gであった。

（実施例18）実施例4において得られた塩基性吸水性

た酸性吸水性樹脂(1)56.1部とを混合し、得られた混合物を更にミートチョッパーを2回通過せしめて両者の混練物を得た。得られた混練物を80℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥し、次いで乾燥物を卓上粉碎機を用いて粉碎し、粉碎物を目開き850μmの金網を通過せしめ、通過物を分取して比較吸水剤(1)を得た。比較吸水剤(1)の加圧下の吸水倍率は測定開始後1時間で17.5g/g、4時間後で24.9g/gであった。

(実施例28) 実施例1で得られた本発明の吸水剤(1)の消臭効果を以下の方法で定量化した。500ccの密閉容器中、アンモニアを1%含有する20gの生理食塩水(0.9%食塩水)に対し、本発明の吸水剤(1)1gを添加し、ゲル化せしめた。1時間後の該容器中のヘッドスペースにおけるアンモニア量はブランク(本発明の吸水剤を添加しない場合)の37%以下に低下していた。500ccの密閉容器中、アセトアルデヒドを1%含有する20gの生理食塩水(0.9%食塩水)に対し、本発明の吸水剤(1)1gを添加し、ゲル化せしめた。1時間後の該容器中のヘッドスペースにおけるアセトアルデヒド量はブランク(本発明の吸水剤を添加しない場合)の10%以下に低下していた。この結果から、本発明の吸水剤は、アンモニアとアセトアルデヒドの除去効果があることが判明した。

【0071】(実施例29) N-ビニルホルムアミド(Aldrich製)3500部および純水13900部を混合し、窒素ガスで60分脱気後、開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を20℃の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで攪拌下に2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の10重量%水溶液104.8部を添加し、溶液の温度を60℃としたところ重合が開始した。20時間後に、生成した高粘度の液体を取り出し、メタノール中に投入し、ポリマーを沈降せしめた。このものを40℃の減圧乾燥機中で2日間乾燥し、ポリ-N-ビニルホルムアミドを得た。こうして得られたポリ-N-ビニルホルムアミドを10重量%水溶液として4287.3部、および純水3925.3部、水酸化ナトリウム362部を混合せしめ、攪拌下、溶液の温度を75℃とした。6時間後、この溶液に対して6N塩酸を攪拌下に添加し、塩酸塩とした後、この溶液をメタノール中に投入し、ポリマーを沈降せしめた。このものを50℃の減圧乾燥機中で1日間乾燥し、ポリビニルアミン塩酸塩を得た。次いでポリビニルアミン塩酸塩を水酸化ナトリウム水溶液中に溶解せしめることでポリビニルアミン水溶液を得た。

【0072】得られた10%濃度のポリビニルアミン水溶液を182g/分の供給速度で供給しつつ、架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX-810、ナガセ化成工業株式会社製)を2.73g/分の供給速度で、内容量1.2リットルでジャケット付きのKRCニーダー(株式会社栗本

鐵工所社製)内に連続的に供給した。この時のKRCニーダーの回転数は53rpmであり、ジャケット内の温度は80℃であった。KRCニーダー内を通過することにより、そのせん断力により架橋反応の進行と同時に細分化が行われ、本発明の塩基性吸水性樹脂(12)が連続的に排出された。得られた本発明の塩基性吸水性樹脂(12)の可溶性成分量は0.2%で、吸水倍率は18.0g/gで、乾燥後の粒子サイズ10~1000μmの粒子は82重量%で、平均粒子サイズは540μmであった。乾燥後の本発明の塩基性吸水性樹脂(12)中の10~1000μmの粒子は、1000μm~850μmの粒子を29%、850μm~500μmの粒子を25%、500μm~300μmの粒子を18%、300μm~150μmの粒子を13%、150μm~10μmの粒子を15%含んでいた。

(実施例30) 実施例29で得られた本発明の塩基性吸水性樹脂(12)100部を10000部の純水で1日間水洗し、続いて40℃の減圧乾燥機中で2日間乾燥した。このものを卓上粉碎機で粉碎せしめ、850μm以下の粒子として、本発明の塩基性吸水性樹脂(13)を得た。

(実施例31) 実施例29において得られた本発明の塩基性吸水性樹脂(12)883部と、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂(1)100部をニーダー中で攪拌下に混合し、両者の混合物を得た。混合物を80℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥し、更に乾燥物100部にシリカ微粒子(商品名:レオロシールQS-20、株式会社トクヤマ製)0.3部を混合した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を目開き850μmの金網を通過せしめ、通過物を分取して本発明の吸水剤(17)を得た。本発明の吸水剤(17)は加圧下の吸水倍率が、測定開始から1時間後は20.7g/gで、4時間後は23.6g/gであった。

(実施例32) 実施例30において得られた本発明の塩基性吸水性樹脂(13)50部と、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂(1)50部とをドライブレンドし、本発明の吸水剤(18)を得た。本発明の吸水剤(18)は加圧下の吸水倍率が、測定開始から1時間後は29.4g/gで、4時間後は37.3g/gであった。

(実施例33) 内容量1.2Lでジャケット付きのKRCニーダー((株)栗本鉄工所製)を用い、1分間に、樹脂固形分100%のポリエチレンイミン((株)日本触媒製、商品名「エボミンSP-200」)32.7部に架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名「デナコールEX-810」)3.27部を添加したものと、参考例1で得られた酸性吸水性樹脂(1)44部とを、回転数53rpmで攪拌しながら、KRCニーダーを通過させた。次いで、得られた通過物に、シリカ微粒子((株)トクヤマ製、商品名「レオロシールQS-20」)0.23

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成14年3月27日(2002. 3. 27)

【公開番号】特開2001-247683(P2001-247683A)

【公開日】平成13年9月11日(2001. 9. 11)

【年通号数】公開特許公報13-2477

【出願番号】特願2000-393864(P2000-393864)

【国際特許分類第7版】

C08J 3/24 CER  
CEZ

A61F 13/53

A61L 15/60

9/01

C08K 5/00

C08L 101/12

【FI】

C08J 3/24 CER Z  
CEZ Z

A61L 9/01 K

C08K 5/00

C08L 101/12

A61F 13/18 307 A

【手続補正書】

【提出日】平成13年12月6日(2001. 12. 6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】(b)塩基性吸水性樹脂および酸性吸水性樹脂の吸水倍率

固形分として0.2gに相当する量の塩基性吸水性樹脂(または酸性吸水性樹脂)を0.0001gまで正確に

計って不織布製の袋(60mm×60mm)に入れ、100gの純水に浸漬した。24時間後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250G( $250 \times 9.81 \text{ m/s}^2$ )で3分間水切りを行った後、袋の重量Wc(g)を測定した。また、同様の操作を塩基性吸水性樹脂(または酸性吸水性樹脂)を用いないで行い、その時の重量Wd(g)を測定した。そして、これら重量Wc、Wdから、次式、

吸水倍率(g/g) = (Wc - Wd) / 0.2 - 1

に従って塩基性吸水性樹脂(または酸性吸水性樹脂)の吸水倍率(g/g)を算出した。